

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :

2 775 005

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national :

98 01910

⑤1 Int Cl⁶ : C 23 C 14/28, C 23 C 14/32, 14/06

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 17.02.98.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 20.08.99 Bulletin 99/33.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : UNIVERSITE DES SCIENCES ET
TECHNOLOGIES DE LILLE -USTL Etablissement
public à caractère scientifique et culturel — FR.

⑦2 Inventeur(s) : DESSAUX ODILE MADELEINE
MARIE THERESE, GOUDMAND PIERRE, DUPRET
CHRISTIAN MAXIME, JAMA CHARAFEDDINE et
DUEZ NICOLAS.

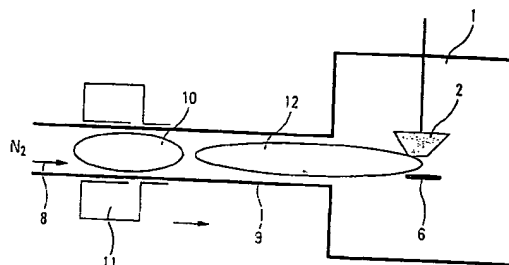
⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : NOVAMARK TECHNOLOGIES.

⑤4 REVETEMENT A BASE DE NITRURE DE CARBONE ULTRA-DUR ET SOUPLE ET SON PROCEDE DE
PREPARATION.

⑤7 Le revêtement à base de nitrure de carbone présente
une dureté supérieure à 65 GPa et une élasticité supérieure
à 160 GPa.

Pour préparer un revêtement à base de nitrure on crée
une décharge micro-onde dans un flux d'azote (8), on place
une cible (2) en métal ou semi-métal dans une chambre
réactionnelle (1) à une distance telle de la zone de décharge
(10) que le plasma d'azote formé dans la zone (12) où est
située la cible est sous forme ionique, on envoie sur cette
cible (2) dudit métal ou semi-métal un faisceau laser infra-rouge
CO₂ pulsé et on recueille sur un substrat (6) situé sous
la cible (2) ledit nitrure de métal ou semi-métal.



FR 2 775 005 - A1



A

**Revêtement à base de nitrure de carbone ultra-
dur et souple et son procédé de préparation**

La présente invention concerne un revêtement à
5 base de nitrure de carbone présentant la particularité
d'être à la fois ultra dur, souple et de posséder un
faible coefficient de friction.

L'invention vise également le procédé pour
préparer le revêtement à base de nitrure de carbone ci-
10 dessus et plus généralement un revêtement en nitrure
d'un métal ou semi-métal des colonnes IIIa, IVa, IVb et
Vlb.

Les revêtements de nitrure de carbone préparés
jusqu'à présent ont l'inconvénient de ne pas allier
15 souplesse, faible coefficient de friction et dureté
élevée.

Or, de nombreuses applications industrielles
dans l'électronique, optique, revêtements sur matière
plastique souple, requièrent un revêtement à la fois dur
20 et souple. Pour les applications mécaniques, la
caractéristique d'un faible coefficient de friction
allié simultanément à la dureté et à la souplesse est
très importante.

Le but de la présente invention est d'atteindre
25 cet objectif.

Suivant l'invention, ce revêtement à base de
nitrure de carbone est caractérisé en ce que sa dureté
est supérieure à 65 GPa et son élasticité est supérieure
à 160 GPa.

30 La formule de ce nitrure de carbone est CN_x , x
étant supérieur à 0,3.

Le procédé pour préparer un tel nitrure de
carbone et plus généralement un nitrure d'un métal ou
semi-métal des colonnes IIIa, IVa, IVb et Vlb, est
35 caractérisé par les étapes suivantes :

On crée une décharge micro-onde dans un flux d'azote, on place une cible dudit métal ou semi-métal dans une chambre réactionnelle à une distance telle de la zone de décharge que le plasma d'azote formé dans la zone où est située la cible est sous forme ionique constituant la zone d'ionisation secondaire spécifique au plasma d'azote en écoulement telle que décrit dans la réf (P. Supiot, O. Dessaux, P. Goudmand J. of Phys. D : Applied Physics 28, 1826-1840, 1995). On envoie sur cette cible dudit métal ou semi-métal un faisceau laser infra-rouge CO₂ pulsé et on recueille sur un substrat situé sous la cible ledit nitrure de métal ou semi-métal.

De préférence, la distance comprise entre la cible et la zone de décharge est inférieure à environ 0,7 m.

Lorsque la cible est située à cette distance de la zone de décharge, elle se trouve dans la zone d'ionisation secondaire dans laquelle le plasma d'azote est composé d'ions.

Lorsque la cible est située à une distance plus importante de la zone de décharge, par exemple à une distance égale à 0,9 mètre, cette cible est située dans une zone dite de décharge lointaine dans laquelle le plasma d'azote est exempt d'ions.

Dans ce cas, le revêtement de nitrure obtenu présente de moins bonnes propriétés que dans le cas où il est formé dans la zone d'ionisation secondaire.

La formation du nitrure de métal ou semi-métal selon le procédé conforme à l'invention s'explique de la façon suivante :

Le faisceau laser en atteignant la cible en métal ou semi-métal engendre une fragmentation moléculaire de ce métal ou semi-métal, sous forme de vapeur qui va réagir avec les espèces excitées du plasma d'azote pour former un nitrure dudit métal ou semi-métal.

Selon une version préférée de l'invention, la cible dudit métal ou semi-métal est disposée à 45° de la direction du faisceau laser.

De préférence, le substrat est situé sous la cible, dans un plan horizontal, et parallèle à la direction du faisceau laser.

De préférence également, le flux d'azote et la décharge sont formés dans un tube horizontal perpendiculaire à la direction du faisceau laser.

De préférence la cible est en graphite.

Dans ce cas on obtient un revêtement de nitrure de carbone à la fois très dur, souple et de faible coefficient de friction.

Selon le procédé conforme à l'invention la cible peut également être en bore, aluminium, gallium, silicium, germanium, titane ou chrome.

On peut ainsi préparer des nitrures de bore, aluminium, gallium, silicium, germanium, titane ou chrome.

D'autres particularités et avantages de l'invention apparaîtront encore dans la description ci-après.

Les dessins annexés donnés à titre d'exemple non limitatif :

- la figure 1 est une vue schématique en plan d'une installation pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention ;

- la figure 2 est une vue de cette installation perpendiculaire au plan de la figure 1.

L'installation représentée sur les figures 1 ou 2 comprend une chambre réactionnelle 1 à l'intérieur de laquelle est disposée une cible en graphite 2 qui est disposée à 45 degrés de la direction d'un faisceau laser infra-rouge CO₂ pulsé 3.

Le faisceau laser 3 est focalisé par une lentille 4 en ZnSe et pénètre dans la chambre par une fenêtre 5 en Ba F₂.

Sous la cible 2 s'étend horizontalement un substrat 6 qui est parallèle à la direction du faisceau laser 3.

La chambre 1 communique en 7 avec une pompe à vide.

Un flux d'azote 8 (voir figure 2) est créé dans un tube horizontal 9 qui communique avec la chambre 1.

Une décharge est créée dans la zone 10 au moyen d'un coupleur 11.

A une certaine distance de la zone de décharge 10 est située une zone 12 dite d'ionisation secondaire, c'est-à-dire de plasma composé d'électrons, d'ions d'atomes et de molécules excitées d'azote.

La cible 2 est située à l'extrémité de cette zone d'ionisation secondaire 12.

Au-delà de cette zone 12 le plasma est dépourvu d'ions.

On donne ci-après le description détaillée d'un exemple de mise en oeuvre du procédé de préparation selon l'invention.

Le procédé de dépôt compte deux étapes qui s'enchaînent sans remise à l'air : tout d'abord, le substrat est soumis à un flux d'azote excité par une décharge électrique créée par un générateur micro-onde durant 5 min. La phase de dépôt débute par la vaporisation de la cible par la concentration instantanée d'un rayonnement laser infra-rouge dans cette atmosphère d'azote excité.

Conditions opératoires

Un flux d'azote est excité par l'intermédiaire d'un coupleur 11 connecté à un générateur de micro-ondes au sein d'un tube 9 de Pyrex de diamètre 30 mm, appelé tube à décharge. Ce tube 9 est connecté au réacteur 1 au

moyen d'un assemblage coulissant. Un pompage continu assuré par une pompe de $33 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ conduit le plasma vers la chambre réactionnelle. La post-décharge du plasma d'azote est introduite perpendiculairement au réacteur
5 soit sous une forme ionique appelée aussi d'ionisation secondaire, ou soit sous une forme exempte d'ions, appelée post-décharge lointaine en faisant varier la distance entre les zones de déposition et de décharge. La présence de l'ionisation secondaire dans la chambre
10 réactionnelle est obtenue pour des conditions de puissance et de pression très étendues.

L'ablation de la cible 2 de carbone est effectuée par le faisceau d'un laser 3 infra-rouge TEA CO_2 pulsé (LUMONICS) réglé sur la raie P20 à la longueur
15 d'onde $10.54 \text{ } \mu\text{m}$. La fréquence de répétition des impulsions est de 1Hz. L'énergie délivrée par chaque impulsion est de 10 Joules pour une durée de 50 ns. Le faisceau laser est focalisé sur la cible 2 placée dans le réacteur muni d'une fenêtre d'entrée 5 en BaF_2
20 (qualité infra-rouge) à l'aide d'une lentille 4 plan convexe en Séléniure de Zinc. La cible 2 est maintenue à 45° par un support tournant en aluminium. Le substrat 6 maintenu à température ambiante (pouvant également être chauffé), est placé à l'horizontale sous cette cible. La
25 distance cible-substrat est de 3 centimètres. Le temps de dépôt est fixé à 15 min. Le débit d'azote est de 4 l/min. correspondant à une pression de dépôt de 10 mbar.

On donne ci-après quelques exemples d'applications industrielles du revêtement selon
30 l'invention.

Electronique :

Isolant, isolant et conducteur de température :
Structure Métal-Isolant-Semi-conducteur (MIS).

Barrière à la diffusion dans les circuits
35 intégrés.

Films minces Diélectriques : Condensateurs, Condensateurs de très faibles tailles pour les DRAMs (Dynamic Random Access Memories).

Optique :

5 Revêtement de protection pour lentilles ophtalmologiques, Anti réflexion.

Revêtement pour les optiques laser, miroir laser, revêtements optiques sur matériaux polymériques.

Electronique et Optoélectronique :

10 **Applications tribologiques**

Lubrifiant solide, Glissement, Protection

Revêtement sur matériaux plastiques.

On donne ci-après la liste d'autres composés qui pourraient être préparés selon le procédé selon
15 l'invention.

Les nitrures issus de métaux et semi-métaux des colonnes IIIa, IVa, IVb et Vlb.

exemples :

20 Nitrure de Bore cubique à partir d'une cible en bore ou en nitrure de bore non cubique;

Nitrure d'Aluminium à partir d'une cible en Aluminium ;

25 Nitrure de Gallium à partir d'une cible en Gallium ;

Nitrure de Silicium à partir d'une cible de Silicium ;

Nitrure de Germanium à partir d'une cible ne Germanium.

30

Les nitrures issus des métaux de transition

Exemples :

35 Nitrure de Titane à partir d'une cible de Titane ;

Nitruure de Chrome à partir d'une cible en
Chrome.

REVENDICATIONS

1. Revêtement à base de nitrure de carbone de
5 faible coefficient de friction caractérisé en ce que sa
dureté est supérieure à 65 GPa et son élasticité est
supérieure à 160 GPa et en ce que sa formule est CN_x x
étant supérieur à 0,3.

2. Procédé pour préparer un revêtement à base du
10 nitrure d'un métal ou semi-métal des colonnes IIIa, IVa,
IVb et Vlb, caractérisé par les étapes suivantes : on
crée une décharge micro-onde dans un flux d'azote (8),
on place une cible (2), dudit métal ou semi-métal, dans
une chambre réactionnelle (1) à distance telle de la
15 zone de décharge (10) que le plasma d'azote formé dans
la zone (12) où est située la cible est sous forme
ionique, on envoie sur cette cible (2), dudit métal ou
semi-métal, un faisceau laser (3) infra-rouge CO_2 pulsé
et on recueille sur un substrat (6) situé sous la cible
20 (2) ledit nitrure de métal ou semi-métal.

3. Procédé conforme à la revendication 2,
caractérisé en ce que la distance entre la cible (2) et
la zone de décharge (10) est inférieure à environ 0,7m.

4. Procédé selon l'une des revendications 2 ou
25 3, caractérisé en ce que la cible (2) dudit métal ou
semi-métal est disposée à 45° de la direction du
faisceau laser (3).

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé
en ce que le substrat (6) est situé sous la cible (2)
30 dans un plan horizontal et parallèle à la direction du
faisceau laser (3).

6. Procédé selon l'une des revendications 4 ou
5, caractérisé en ce que le flux d'azote (8) et la
décharge (10) sont formés dans un tube horizontal (9)
35 perpendiculaire à la direction du faisceau laser (3).

7. Procédé conforme à l'une des revendications 2 à 6, caractérisé en ce que la longueur d'onde du faisceau laser (3) est égale à 10,54 μm .

5 8. Procédé conforme à l'une des revendications 2 à 7, caractérisé en ce que ladite cible (2) est en graphite.

10 9. Procédé conforme à l'une des revendications 2 à 7, caractérisé en ce que ladite cible est en bore, aluminium, gallium, silicium, germanium, titane ou chrome.

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 556191
FR 9801910

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
Y	JAMA C ET AL: "Carbon nitride CNx film deposition assisted by IR laser ablation in a cold remote nitrogen plasma" THIN SOLID FILMS, vol. 302, no. 1-2, 20 juin 1997, page 58-65 XP004115502 * alinéa 2.1 *	2-5,7,8
Y	TABBAL M ET AL: "X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY OF CARBON NITRIDE FILMS DEPOSITED BY GRAPHITE LASER ABLATION IN A NITROGEN POSTDISCHARGE" APPLIED PHYSICS LETTERS, vol. 69, no. 12, 16 septembre 1996, pages 1698-1700, XP000629171 * le document en entier *	2-5,7,8
A	KOGA Y ET AL: "Characterization of carbon films produced by laser ablation of graphite in helium and nitrogen gas atmosphere" NUCLEAR INSTRUMENTS & METHODS IN PHYSICS RESEARCH, SECTION - 8: BEAM INTERACTIONS WITH MATERIALS AND ATOMS, vol. 121, no. 1, janvier 1997, page 400-403 XP004057950 * alinéa 2; figure 1 *	1-9
A	ZHONG-MIN REN ET AL: "ELECTRONIC AND MECHANICAL PROPERTIES OF CARBON NITRIDE PREPARED BY LASER ABLATION GRAPHITE UNDER NITROGEN ION BEAM BOMBARDMENT" APPLIED PHYSICS LETTERS, vol. 65, no. 11, 12 septembre 1994, pages 1361-1363, XP000470246 * le document en entier *	1-9
		<p>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)</p> <p>C23C</p>
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
5 novembre 1998		Ekhult, H
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

2

EPO FORM 1503 03.02 (P04C13)

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 556191
FR 9801910

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	EP 0 439 135 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES) 31 juillet 1991 * page 4, ligne 5 - ligne 25 *	9
A	JIAYOU FENG ET AL: "GROWTH OF CN FILMS BY REACTIVE IONIZED CLUSTER BEAM DEPOSITION" JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH, vol. 147, no. 3/04, 1 février 1995, pages 333-338, XP000511975 * alinéa 1 * * alinéa 3.5 *	1
A	SJOSTROM H ET AL: "Structural and mechanical properties of carbon nitride CN/sub x/ ($0.2 < x \leq 0.35$) films" JOURNAL OF VACUUM SCIENCE & TECHNOLOGY A (VACUUM, SURFACES, AND FILMS), JAN.-FEB. 1996, AIP FOR AMERICAN VACUUM SOC, USA, vol. 14, no. 1, pages 56-62, XP002083276 ISSN 0734-2101 * alinéa C *	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
5 novembre 1998		Ekhult, H
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
<p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

2

EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)

DERWENT-ACC-NO: 1999-471370

DERWENT-WEEK: 199940

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Low friction, ultra-hard, elastic carbon
nitride or other nitride coating for electronic, optical
and tribological applications

INVENTOR: DESSAUX, O M M T; DUEZ, N ; DUPRET, C M ; GOUDMAND, P ;
JAMA, C

PATENT-ASSIGNEE: UNIV LILLE SCI & TECHNOLOGIES [UYLIN]

PRIORITY-DATA: 1998FR-0001910 (February 17, 1998)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
FR 2775005 A1	August 20, 1999	N/A
013 C23C 014/28		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
FR 2775005A1	N/A	1998FR-0001910
February 17, 1998		

INT-CL (IPC): C23C014/06, C23C014/28 , C23C014/32

ABSTRACTED-PUB-NO: FR 2775005A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A low friction, ultra-hard, elastic carbon nitride coating
is new.

DETAILED DESCRIPTION - A novel carbon nitride coating has a low
friction
coefficient, a hardness of greater than 65 GPa, an elasticity of
greater than
160 GPa and the formula CN_x (x = greater than 0.3).

An INDEPENDENT CLAIM is also included for preparation of a group
IIIa, IVa, IVb

or VIb metal or metalloid nitride coating by (a) positioning a metal or metalloid target (2) in a reaction chamber (1) at a distance from a microwave discharge zone (10) in a nitrogen stream (8) such that the nitrogen plasma formed in the target zone (12) is in ionic form; and (b) directing a pulsed IR CO₂ laser beam onto the target to deposit metal or metalloid nitride on a substrate (6) below the target.

USE - The process is used to prepare group IIIa, IVa, IVb or VIb metal or metalloid nitride coatings, such as boron, aluminum, gallium, silicon, germanium, titanium or chromium nitride coatings or especially the above carbon nitride coating, for electronics (e.g. as an electrical insulator or thermal insulator or conductor in MIS structures, as a diffusion barrier in ICs or as a dielectric thin film in capacitors e.g. for DRAMs), optics (e.g. as a protective or antireflection coating for ophthalmic lenses, as a coating for lasers optics and mirrors or as an optical coating on polymeric materials) and tribological applications (e.g. as a solid lubricant or protective coating or as a coating on plastic materials).

ADVANTAGE - The coating is ultra-hard and flexible and has a low friction coefficient.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The drawing shows a schematic cross-sectional view of equipment for carrying out the process of the invention.

Reaction chamber 1

Graphite target 2

Substrate 6

Nitrogen stream 8

Discharge zone 10

Secondary ionization zone 12

CHOSEN-DRAWING: Dwg.2/2

TITLE-TERMS: LOW FRICTION ULTRA HARD ELASTIC CARBON NITRIDE NITRIDE
COATING

ELECTRONIC OPTICAL APPLY

DERWENT-CLASS: L02 M13

CPI-CODES: L02-A; L02-H02B2; M13-F;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1999-138462